

О.Б. ЦЕЛИЩЕВ, канд. техн. наук, ТІСНУ ім. В. Даля (м. Сєвєродонецьк)

РОЗРОБКА МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ ГЕНЕРАТОРА ГІДРОКСИЛЬНИХ РАДИКАЛІВ

Розроблено математичну модель генератора гідроксильних радикалів $\bullet\text{OH}$, які утворюються в наслідок фотолізу азотної кислоти HNO_3 «м'яким» УФ – випромінюванням ($250 \text{ nm} < \lambda < 350 \text{ nm}$) за реакцією $\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \bullet\text{OH} + \bullet\text{NO}_2$. Ця математична модель дозволяє проаналізувати вплив параметрів процесу та розмірів реактору на швидкість утворення радикалів $\bullet\text{OH}$.

It is designed mathematical model $\bullet\text{OH}$, which is got in effect photolysis nitric acid HNO_3 "soft" UF – a radiation ($250 \text{ nm} < \lambda < 350 \text{ nm}$) on reactions $\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \bullet\text{OH} + \bullet\text{NO}_2$. This mathematical model will allow to analyzer the influence a parameter process and sizes of the reactor on velocity of the formation radical $\bullet\text{OH}$.

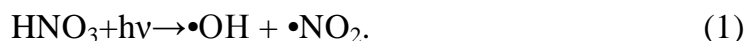
«Пряме» перетворення метану у метанол за нормальних умов давно є предметом пильної уваги дослідників, тому що низькотемпературні процеси є менш енергоємними та більш селективними. Однак у м'яких умовах метан, як правило, є *хімічно інертним реагентом*. Проте, багато практично цікавих низькотемпературних реакцій алканів термодинамічно є сприятливими ($\Delta_r G^\circ_{298} < 0$) і, отже, принципово можуть бути здійснені, якщо підібрати необхідні каталітичні системи та умови. [1]

Добре відомо, що стік метану у верхніх шарах атмосфери Землі реалізується через взаємодію з гідроксильним радикалом $\text{CH}_4 + \bullet\text{OH} \rightarrow \bullet\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Аналізуючи експериментальні та теоретичні результати досліджень реакцій активації алканів, можна стверджувати [2], що активація метану гідроксильним радикалом є найбільш ефективною, тому що характеризується дуже низькою енергією активації E_a . Найбільш точне експериментальне значення складає всього $E_a = 15,1 \text{ кДж/моль}$. [3]

Таким чином, з хіміко-технологічної точки зору для ефективного протікання процесу активації метану необхідне стійке джерело гідроксильних радикалів. На нашу думку, саме через цю проблему запропонована 20 років тому [3] фотохімічна конверсія метану у метанол успішного продовження не одержала. Це пов'язано з тим, що генерація гідроксил-радикалів при фотолізі водяної пари вимагає дуже жорсткого УФ - випромінювання ($\lambda < 250 \text{ nm}$). Враховуючи, що кварцове скло практично «прозоро» для УФ – випроміню-

вання з $\lambda > 250$ нм, автори [3] помістили джерело випромінювання всередину реактора, що з технологічної точки зору практично неприпустимо. Щоб ви-нести джерело УФ-випромінювання з реактора треба знайти спосіб генерації гідроксил-радикалів при фотолізі води більш «м'яким» УФ-випромінюванням з $\lambda > 250$ нм. Як відзначається у роботі [4], саме цієї проблемі й були присвячені дослідження з фотохімічної конверсії метану у метанол в останні 20 років. Показано, що розробка новітніх напівпровідникових фотокаталізаторів дозволяє проводити процес конверсії метану у метанол при опроміненні води у *видимій* області спектру ($\lambda > 410$ нм) замість *ультрафіолетової*. При цьому максимально досягнута ступінь конверсії метану склала $\sim 4,0$ % [4].

У цієї роботи, як джерело гідроксильних радикалів для активації метану запропоновано фотоліз пари азотної кислоти. Це дозволяє проводити генерацію гідроксил-радикалів за реакцією:



Процес відбувається при дії «м'якого» УФ-випромінюванні: ($250 \text{ нм} < \lambda < 350 \text{ нм}$). Це дозволяє реалізувати *термодинамічно дозволений* процес утворення метанолу відповідно до реакції (2): [2]



Процес перетворення метану у метанол відбувається у реакторі, який можна розглянути як деякий фотометрований об'єм V (схему наведено на рис. 1.).

При дослідженні цього способу отримання метанолу, дуже важливим є чітке розуміння процесів, що відбуваються у реакторі, та оцінка впливу параметрів процесу та розміру реактора на ступінь конверсії метану ще на етапі проектування реактору. Найбільш доцільно у цьому випадку розробити математичну модель процесу. Її дослідження дозволять визначити характер впливу та оптимальне значення параметрів процесу.

Відповідно до запропонованого механізму реакції, [2] ступінь конверсії метану у метанол визначається кінетикою утворення у фотометрованому об'ємі гідроксильного радикалу $\bullet\text{OH}$. У реактор подається метан, водяна пара та пара азотної кислоти.

Рахуватимемо, що ці компоненти є ідеально перемішаними та рівномірно розподіленими по фотометрованому об'єму.

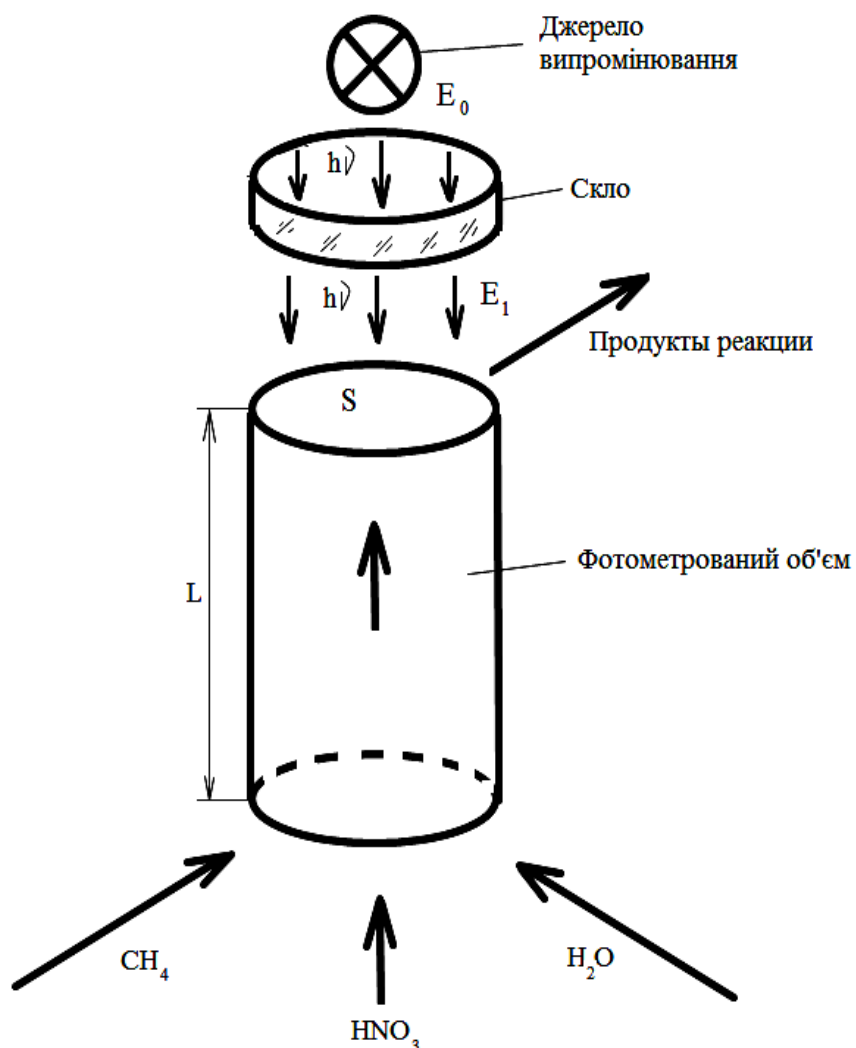


Рис. 1. Схематичне зображення процесу

Як відомо, максимум поглинання парю азотної кислоти УФ - випромінювання припадає на $\lambda = 330 \text{ нм}$ [6]. Усі інші компоненти газової суміші поглинають випромінювання з довжиною хвилі $\lambda < 250 \text{ нм}$. Слід відмітити, що випромінювання в останньому діапазоні повністю поглинається кварцовим склом, з якого виготовлено вікна для опромінювання [6, 7]. Тому можна прийняти, що інші первинні фотохімічні процеси (фотоліз води, метану [4]) не відбуваються.

Відповідно до першого закону фотохімії, поглинання квантів світла відбувається тільки на строго відповідних довжинах хвиль [8]. Для всіх інших квантів світла фотометрований об'єм є прозорим. Тобто можна стверджувати, що зі всього спектру буде поглинатися тільки смуга $\lambda + \Delta\lambda$. Тому розглянемо джерело випромінювання, як монохроматичне.

Отже джерело УФ-випромінювання випромінює світло в діапазоні довжин хвиль $I + \Delta I$, який відповідає смузі поглинання речовини (пари азотної кислоти), що знаходиться у фотометрованому об'ємі.

Енергія E_0 джерела УФ-випромінювання 1 через світлофільтр 2 подається у фотометрований об'єм V . Виділимо із цього об'єму елементарний об'єм dV розміром dx, dy, dz . (рис. 2). Енергія потоку на вході об'єму складає E_1 , а на його виході E_2 . Фотометрований об'єм V заповнено газовою сумішшю з концентрацією Q пари азотної кислоти, яка є постійною у даному елементарному об'ємі dV розміром dx, dy, dz .

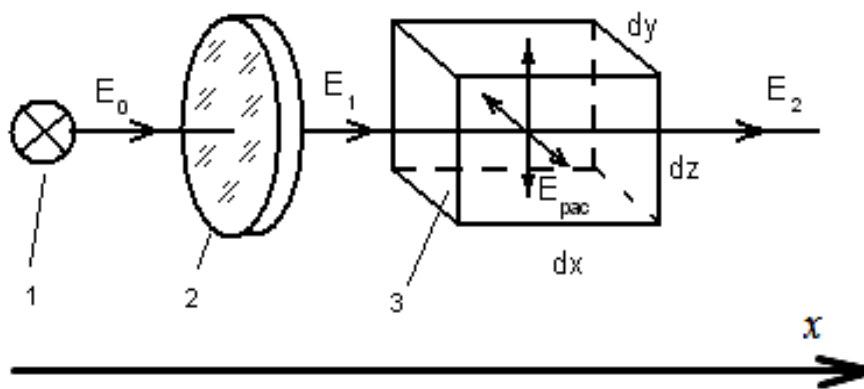


Рис. 2. Схема процесу фотометрування

При проходженні УФ-випромінювання через фотометрований об'єм dV його енергія зменшується за рахунок поглинання та розсіювання світла.

$$E_1 - E_2 = E_{pac} + E_{погл}. \quad (3)$$

Якщо стінки реактора є поверхнею, що ідеально відбиває випромінювання, або, якщо розміри dy, dz є співрозмірними із середньою довжиною пробігу УФ-кванту у середовищі, що опромінюється, можна стверджувати, що:

$$E_{pac} \approx 0. \quad (4)$$

Прийmemo це припущення.

Отже ослаблення УФ – випромінювання у діапазоні $I + \Delta I$ буде проходити тільки за рахунок поглинання.

Ослаблення світлового потоку визначається законом Ламберта – Бера у диференційній формі: [8]

$$\frac{dN_n}{N_n} = k Q(x) dx, \quad (5)$$

де dN_n – кількість фотонів, що поглинається; N_n – кількість фотонів на вході фотометрованого об'єму; k – молекулярний коефіцієнт поглинання; $Q(x)$ – концентрація речовини у фотометрованому об'ємі (число молекул, що поглинають, віднесене до загального числа молекул); dx – довжина фотометрованого об'єму (реактора).

Енергія E_1 фотонів на вході фотометрованого об'єму може бути визначена:

$$E_1 = k_1 E_0, \quad (6)$$

де k_1 – коефіцієнт ослаблення потоку кварцовим склом; E_0 – енергія, яка випромінюється джерелом у діапазоні, що досліджується.

Враховуючи, що енергія одного фотону:

$$E_\phi = h\nu = \frac{hc}{l}, \quad (7)$$

де h – постійна Планка; c – швидкість світла; l – довжина хвилі, кількість фотонів на вході фотометрованого об'єму може бути визначена:

$$N_n = \frac{E_0 k_1}{hc} l. \quad (8)$$

Підставимо (8) в (5).

$$dN_n = \frac{E_0 k_1}{hc} l k Q(x) dx. \quad (9)$$

Для того, щоб визначити кількість фотонів N , яка поглинається усім фотометрованим об'ємом, проінтегруємо вираз (9) у межах x от 0 до l .

$$N = \int_0^l \frac{E_0 k_1}{hc} I k Q(x) dx. \quad (10)$$

Із усіх величин, що входять у (10), змінною величиною у залежності від dx є концентрація азотної кислоти $Q(x)$ у даній частині довжини фотометрованого об'єму. Як слідство із закону Ламберта – Бера можна стверджувати, що концентрація молекул азотної кислоти у фотометрованому об'ємі буде зменшуватися із максимального значення Q_0 на вході кислоти у фотометрований об'єм до мінімального значення Q на його виході (напряв, зворотний напрям розповсюдження світла).

Ця залежність достатньо точно описується рівнянням:

$$Q = Q_0 \exp(-k_2(L-x)), \quad (11)$$

де Q_0 – концентрація азотної кислоти на вході у фотометрований об'єм; k_2 – постійний коефіцієнт; L – максимальна довжина фотометрованого об'єму (довжина реактора).

С урахуванням (11) рівняння (10) набуде вигляду:

$$N = \int_0^l \frac{E_0 k_1}{hc} I k Q_0 \exp(-k_2(L-x)) dx. \quad (12)$$

Винесемо постійні величини за знак інтегралу та визначимо його.

$$N = \frac{E_0 k_1}{hc} I k Q_0 \frac{1 - \exp(-k_2 L)}{k_2}. \quad (13)$$

Визначимо концентрацію Q_0 азотної кислоти на вході фотометрованого об'єму.

Кислота у фотометрований об'єм може вводитися або шляхом її випаровування із поверхні збірника, який розташовано у реакторі, або вприскуватися у реактор. Спосіб уведення кислоти особливого впливу на вигляд моделі, що розробляється, не має. Для спрощення сприйняття рахуватимемо, що кислоту вприскують у фотометрований об'єм у кількості m_{HNO_3} із концентрацією кислоти Q_1 .

Визначимо число моль азотної кислоти, що подається у фотометрований об'єм.

$$n_{HNO_3} = \frac{m_{HNO_3} Q_1}{M_{HNO_3}}, \quad (14)$$

Відповідно до закону Авагадро, кількість молекул азотної кислоти на входе фотометрованого об'єму дорівнює:

$$N_{HNO_3} = N_A \frac{m_{HNO_3} Q_1}{M_{HNO_3}}, \quad (15)$$

Крім пари азотної кислоти, у фотометрований об'єм подається природний газ (метан) масою m_{CH_4} та водяна пара масою m_{H_2O} . Кількість молекул газу и водяної пари, що подається у фотометрований об'єм визначається:

$$N_{CH_4} = N_A \frac{m_{CH_4}}{M_{CH_4}}; \quad (16)$$

$$N_{H_2O} = N_A \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}}. \quad (17)$$

Таким чином, концентрація пари азотної кислоти в парогазовій суміші визначається:

$$Q_0 = \frac{m_{HNO_3} Q_1}{m_{HNO_3} Q_1 + \frac{m_{CH_4} M_{HNO_3}}{M_{CH_4}} + \frac{m_{H_2O} M_{HNO_3}}{M_{H_2O}}}. \quad (18)$$

Із врахуванням викладеного вище, кількість фотонів N , що поглинаються фотометрованим об'ємом, із довжиною хвилі, яка відповідає лінії поглинання пари азотної кислоти, визначається:

$$N = \frac{E_0 k_1}{hc} I k \frac{m_{HNO_3} Q_1}{m_{HNO_3} Q_1 + \frac{m_{CH_4} M_{HNO_3}}{M_{CH_4}} + \frac{m_{H_2O} M_{HNO_3}}{M_{H_2O}}} \frac{1 - \exp(-k_2 L)}{k_2}. \quad (19)$$

Після диференціювання за часом отримуємо вираз, який характеризує швидкість поглинання фотонів фотометрованим об'ємом.

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{E_0 k_1}{hc} I k \frac{m_{HNO_3} Q_1}{m_{HNO_3} Q_1 + \frac{m_{CH_4} M_{HNO_3}}{M_{CH_4}} + \frac{m_{H_2O} M_{HNO_3}}{M_{H_2O}}} \frac{1 - \exp(-k_2 L)}{k_2} \right). \quad (20)$$

Проаналізуємо рівняння (20). У цьому рівнянні всі величини у правій частині, крім m_{CH_4} , m_{H_2O} та m_{HNO_3} , не залежать від часу. Зміна маси у часі являє собою масову витрату реагенту у фотометрований об'єм. Таким чином, вираз (20) можна записати у вигляді:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{E_0 k_1}{hc} I k \frac{F_{HNO_3} Q_1}{F_{HNO_3} Q_1 + \frac{F_{CH_4} M_{HNO_3}}{M_{CH_4}} + \frac{F_{H_2O} M_{HNO_3}}{M_{H_2O}}} \frac{1 - \exp(-k_2 L)}{k_2}, \quad (21)$$

де F_{HNO_3} , F_{CH_4} , F_{H_2O} – масова витрата азотної кислоти; газу та водяної пари.

Із врахуванням другого закону фотохімії, [8] можна стверджувати, що кількість фотонів, яка поглинається, дорівнює кількості молекул азотної кислоти, яка їх поглинула, і як слід із рівняння (1) дорівнює кількості радикалів $\bullet OH$, що утворюється. Враховуючи сказане рівняння (21) набуде вигляду:

$$\frac{dN_{OH\bullet}}{dt} = \frac{E_0 k_1}{hc} I k \frac{F_{HNO_3} Q_1}{F_{HNO_3} Q_1 + \frac{F_{CH_4} M_{HNO_3}}{M_{CH_4}} + \frac{F_{H_2O} M_{HNO_3}}{M_{H_2O}}} \frac{1 - \exp(-k_2 L)}{k_2}. \quad (22)$$

Рівняння (22) пов'язує зміну кількості радикалів $\bullet OH$, що утворюється, у часі тобто швидкість їх утворення, із основними параметрами процесу і являє собою кінетичну модель процесу утворення радикалів $\bullet OH$ у фотометрованому об'ємі відповідно до реакції (1).

Проаналізуємо отриману модель.

Швидкість утворення радикалу $\bullet OH$ прямо пропорційна енергії, яка випромінюється джерелом УФ-радіації на відповідній довжині хвилі, а слід, залежить від потужності джерела випромінювання.

Із врахуванням того, що витрати F_{CH_4} і F_{H_2O} значно більші за витрату кислоти F_{HNO_3} (змінюю у знаменнику можна нехтувати), можна говорити о лінійної залежності швидкості процесу утворення радикалу $\bullet OH$ від витрати азотної кислоти F_{HNO_3} і концентрації вихідної кислоти Q_1 .

Залежність швидкості утворення радикалу $\bullet OH$ від довжини фотометрованого об'єму (реактору) є нелінійною.

Вона має експонентційний характер.

Враховуючи цю залежність можна визначати оптимальні розміри реактору для кожного конкретного випадку.

Розроблена модель дозволить не тільки визначити силу цих залежностей, але й визначити вплив лінійної швидкості проходження парогазової суміші через реактор на швидкість утворення радикалу $\bullet OH$, а, відповідно, визначити оптимальний час перебування у реакторі реагентів.

Список літератури: 1. Рудаков Е.С. Реакции алканов с окислителями, металло-комплексами и радикалами в растворах / Е.С. Рудаков. – К.: Наукова думка, 1985. – 248 с. 2. Целищев А.Б. Физико-химические основы фото-автокаталитического процесса окисления метана в метанол / [А.Б. Целищев, О.И. Захарова, М.Г. Лория, И.И. Захаров] // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 4. – С. 43 – 55. 3. Fokin A.A. Selective alkane transformations via radicals and radical cations: Insights into the activation step from experiment and theory / A.A. Fokin, P.R. Schreiner // Chem. Rev. – 2002. – Vol. 102. – P. 1551 – 1593. 4. Taylor C. E. Methane conversion via photocatalytic reactions / C.E. Taylor // Catalysis Today. – 2003. – Vol. 84. – P. 9 – 15. 5. Калверт Дж. Фотохимия / Дж. Калверт, Дж. Питтс. – М.: Изд-во Мир, 1968. – 670 с. 6. Лукин В.В. Физическая химия озона / В.В. Лукин, М.П. Попович, С.Н. Ткаченко. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 480 с. 7. Айзенберг Ю.Б. Справочная книга по светотехнике / Ю.Б. Айзенберг. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 471 с. 8. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики: учеб. пособие [для университетов и химико-технологических вузов] / Е.Н. Еремин. – [2-е изд., доп.]. – М.: «Выш. школа», 1976. – 375 с.

Надійшла до редколегії 05.04.10